

Studie über das Kupfervoltameter.

Von Dr. **Hermann Hammerl,**

Privatdocent.

I. Zweck der Untersuchung.

Während das Knallgasvoltameter, sowie das Silbervoltameter insbesondere zu wissenschaftlich genauen Messungen geringerer Stromstärken benützt werden, wird zur Messung starker Ströme vorzugsweise das Kupfervoltameter als geeignet erachtet. Das von Edison als registrirendes Instrument benützte Zinkvoltameter ist noch wenig in Anwendung.

Wenn es nun auch für mässig starke Ströme als erwiesen gelten kann, dass mit dem Kupfervoltameter unter gewissen Vorsichtsmassregeln übereinstimmende Strommessungen erhalten werden können, so fehlt es doch bisher an Versuchen über die Grenzbedingungen, welche noch zulässig sind, insbesondere über die grösste Stromdichte, welche noch eine genaue Messung zulässt. Es ist bekannt, dass bei zu grosser Stromdichte die Elektrolyse der Kupfervitriollösung nicht mehr ganz normal vor sich geht [1] und von secundären Processen begleitet wird.

Bei wenig dichten Strömen setzt sich an der negativen Elektrode das Kupfer sehr glatt ab, ist der Strom dichter, so bildet das Kupfer warzige Massen, und wenn die Dichtigkeit des Stromes sehr bedeutend ist, so setzt sich das Kupfer in wenig cohärenter Gestalt ab, ferner vermag sich dann das an der positiven Elektrode erscheinende Jon SO_4 in der Zeit seines Erscheinens nicht vollständig mit Kupfer zu sättigen, daher ist die an der positiven

---

[1] Elektricität von G. Wiedemann 1883. Bd. II. p. 492, 508, 582 und 640.

Elektrode gelöste Kupfermenge kleiner als die an der negativen Elektrode niedergeschlagene. Bei sehr verdünnten Kupfersulfatlösungen wird neben dem Kupfersalz auch Wasser zersetzt, indem die an der positiven Elektrode abgeschiedene Säure bis zur negativen diffundirt, und es erscheint an der negativen Elektrode ein schwarzbrauner Niederschlag von Kupferhydrür, der beim Unterbrechen des Stromes Wasserstoff entweichen lässt.

Bei der Elektrolyse der Kupfervitriollösung tritt aber auch die unter dem Namen die Wanderung der Jonen bekannte Erscheinung auf, dass die Lösung an der negativen Elektrode sich verdünnt, während sie an der positiven Elektrode concentrirter wird. Diese Concentrationsänderung der Lösung an den Elektroden kann einen Polarisationsstrom hervorrufen, der dem Strome entgegenwirkt, dessen Intensität durch den Kupferniederschlag auf der negativen Elektrode gemessen werden soll. Ausserdem wird aber diese Dichteänderung die gleichzeitige Wasserzersetzung und Bildung von Kupferhydrür sehr begünstigen.

Alle diese besprochenen Erscheinungen sind zwar schon lange bekannt, aber bei welcher Stromstärke, bei welcher Stromdichte dieselben auftreten, inwiefern sie die Messung der Stromstärke beeinflussen, darüber liegen keine Untersuchungen vor.

Einer Einladung des Herrn Prof. Dr. L. Pfaundler folgend, habe ich daher einige Versuche über das Kupfervoltameter angestellt, um wenigstens durch dieselben einige Anhaltspunkte bei Benützung desselben zur Stromstärkemessung zu gewinnen.

II. Methode der Untersuchung.

Die nachfolgenden Versuche wurden nun stets in der Weise angestellt, dass zwei Kupfervoltameter hintereinander in denselben Stromkreis eingeschaltet wurden, der ausserdem noch eine Tangentenbussole enthielt. Während das eine Voltameter stets unter denselben Versuchsbedingungen blieb, wurde im zweiten Voltameter materielle Beschaffenheit der Elektroden, ihre Grösse respective Oberfläche, ihre Distanz, der Bewegungszustand der Kupfervitriollösung, deren Temperatur, kurz jene Versuchsbedingungen geändert, deren Einfluss studirt werden sollte und dann durch sorgfältige Wägung das Verhältniss der abgeschiedenen Kupfermengen beider Voltameter ermittelt.

Diese Versuche wurden ferner bei verschiedener Stärke des Stroms wiederholt, welche an der Tangentenbussole während des Durchgangs desselben controlirt werden konnte. Die verwendeten Kupferplatten waren mit einer dicken Schichte galvanisch abgeschiedenem Kupfer überzogen.

Die Kupfervitriollösung war auf folgende Weise gereinigt. Der käufliche, gewöhnlich Eisen enthaltende Kupfervitriol wurde in Wasser gelöst und unter Zusatz von einigen Tropfen Salpetersäure gekocht. Zur Fällung des in Oxyd verwandelten Eisens wurde Kupferoxyd hinzugegeben und recht lange die Lösung mit demselben digerirt. Die filtrirte Lösung wurde dann eingedampft, bei fortwährendem Umrühren dann abgekühlt, so dass der Kupfervitriol sich in ganz kleinen Krystallen ablagerte.

Dieses Krystallmehl wurde auf das Filter gegeben, mit destillirtem Wasser gewaschen und auf das Vorhandensein von Salpetersäure untersucht. Es wurde dasselbe so oft umkrystallisirt, bis keine Spur von Salpetersäure nachgewiesen werden konnte. Mit dem so gereinigten Krystallmehl wurde eine bei der Temperatur 18°—20° C. gesättigte Lösung hergestellt, deren Gehalt bei allen folgenden Versuchen derselbe blieb.

Beim Kochen und Eindampfen der Kupfervitriollösung bemerkte ich sehr häufig am Boden der Schale eine hellgrüne Kruste sich bilden, die nach Tommasi und E. Pegna[1] aus basischem Kupfersulfat bestehen soll, entstanden durch Dissociation der Kupfervitriollösung.

Besondere Sorgfalt wurde endlich auf die Behandlung der beiden Kathoden vor der Wägung verwendet. Es erschien am sichersten, die Kathodenplatten vor der ersten Wägung genau in denselben Zustand zu versetzen wie vor der zweiten Wägung, da auf diese Weise allfällige constante Fehler eliminirt werden konnten. Aus diesem Grunde schien es auch gerathen, nicht eine blanke Platinplatte zu wägen und dann nach dem Versuche mit Kupfer bedeckt wieder zu wägen, sondern dieselbe schon vor der ersten Wägung unter gleichen Umständen mit Kupfer zu bedecken und in derselben Weise zu trocknen wie vor der zweiten Wägung.

---

[1] Beibl. d. Phys. VII. p. 215.

Nach dem Herausnehmen aus der Kupfervitriollösung wurden die Platten von der anhaftenden Kupfervitriollösung mit destillirtem Wasser abgespült, zwischen Filtrirpapier getrocknet und unter die Glocke der Luftpumpe gegeben, aus welcher mehreremale ausgepumpt und trockene Luft eingelassen wurde. Man kann auch die Platten, wenn sie nicht mehr nass sind, über einer Flamme etwas erwärmen, jedoch das Erhitzen der noch nassen Platten über einer Flamme oder in einem Trockenkasten oxydirt die Kupferschichte augenblicklich. Ich habe die obige umständliche Manipulation vorgezogen, damit beide Platten der beiden Voltameter bei allen Versuchen möglichst gleich behandelt sind.

Durch solche Versuche konnte ich mich überzeugen, dass es keinen erheblichen Unterschied machte, ob die Platten mit blanken Platinflächen oder mit einer Kupferschichte bedeckt angewendet wurden, falls die letztere beim Trocknen sorgfältig behandelt wurde. Die Gewichtsmengen der in beiden Voltametern erhaltenen Niederschläge differirten nur bis auf circa 0·02$^0/_0$, ein Unterschied, der ebenso auftrat, wenn die beiden Kathoden mit blanker Platinoberfläche oder mit Kupferoberfläche, oder auch die eine mit letzterer, die andere mit ersterer angewendet wurden.

III. Einfluss der Erschöpfung der Kupfervitriollösung in der Umgebung der Kathode. Wirkung der Bewegung der Flüssigkeit und der Temperatur.

Leitet man durch die besprochenen zwei Kupfervoltameter hintereinander ein und denselben starken Strom, so bemerkt man an der miteingeschalteten Tangentenbussole, dass derselbe nicht constant bleibt, sondern binnen wenigen Minuten rasch abnimmt. Es ist dies die Folge der Erschöpfung der Lösung an Kupfervitriol in der Nähe der Kathode. Ist dies eingetreten, so beginnt auch sofort die Polarisation, welche den Strom schwächt.

Durch rasches Umrühren lässt sich diese Wirkung grösstentheils verhindern. War z. B. der Ausschlag an der Tangentenbussole innerhalb 5 Minuten von 24° auf 15·5° gesunken, so war es möglich, durch Rühren den ursprünglichen Ausschlag wieder hervorzubringen. Die Grösse des wiedererlangten Winkels hing aber von der Art des Rührens und von dem Grade der ein-

getretenen Polarisation ab. War die Stromstärke sehr gross, spielte die Nadel der Bussole auf 40° ein, und sank dieselbe auf 23° herunter, so musste schon sehr stark und fortwährend gerührt werden, um die Nadel wieder bei 40° zum Einspielen zu bringen.

Es wurde desswegen versucht, ob es nicht möglich ist, das ungleichmässige und undefinirbare Rühren durch das Sieden der Kupfervitriollösung zu ersetzen, so dass die aufsteigenden Dampfblasen eine Concentrationsänderung der Flüssigkeitsschichten verhindern, somit auch das Auftreten der Polarisation.

Zuvor musste ich aber constatiren, ob nicht schon die Temperaturänderung allein im Voltameter den Kupferniederschlag irgendwie verändert. Zwei Voltameter I und II wurden in den Stromkreis hintereinander eingeschalten, in dem Voltameter I war die Temperatur t_1 der Kupfervitriollösung constant gleich 20° C., in dem Voltameter II war die Temperatur t_2 der Lösung nacheinander 40°, 60°, 80° und 95° C. Als entsprechende Kupferniederschläge N_1 und N_2 erhielt ich folgende Werthe:

Voltameter I		Voltameter II		CuO
t_1	N_1	t_2	N_2	berechnet aus N_1
	Mgr.		Mgr.	Mgr.
20°	136·3	40°	136·4	170·7
20	138·0	60	145·5	172·8
20	90·5	80	116·1	113·3
20	162·0	95	216·0	202·88
	$S_{n_1} = 526·8$		$S_{n_2} = 614·0$	659·68

N_1 und N_2 differiren, wie man sieht, umsomehr von einander, als die Temperatur im Voltameter II zunimmt, N_2 wird mit der Zunahme der Temperatur grösser, das Kupfer oxydirt sich, was man auch an der Farbe desselben erkennt. Während N_1 immer die schöne Kupferfarbe besitzt, wird N_2 zuerst braun, dann ganz dunkelviolett.

Rechnet man nun, wieviel der jeweilige Niederschlag N_1 Kupferoxyd geben kann, so findet man die in der fünften Columne

stehenden Zahlen. Dass die gefundenen Zahlen für N_2 bei $t_2 = 80°$ und 95° C. grösser sind, als die berechneten, ist nicht ein Beobachtungsfehler, sondern es erklärt sich das daraus, dass bei diesen Temperaturen die nur wenig oxydirten Niederschläge bei den zwei vorausgegangenen Versuchen sich nachträglich fast vollständig oxydirt haben. Die Summe der aufeinanderfolgenden Niederschläge N_1 gibt 526·8 Mgr., die dazugehörige Kupferoxydmenge ist 659·68 Mgr., während die Summe der Niederschläge N_2 nur 614·0 Mgr. beträgt.

IV. Einfluss der Stromstärke und Stromdichte.

Nachdem es also nicht gelingt, den Einfluss der Concentrationsänderung durch Erschöpfung der Lösung ganz zu beseitigen, so muss untersucht werden, von welchen Stromdichten an aufwärts dieser Einfluss so stark ist, dass er genaue Messungen unmöglich macht, beziehungsweise wie weit man die Stromdichte herabsetzen muss, um das Kupfervoltameter brauchbar zu erhalten.

Bevor ich jedoch zur Lösung dieser Fragen gehen konnte, musste ich gleichsam ein Normalvoltameter haben, d. h. ein Voltameter, das immer für alle Stromstärken, die ich in Betracht zog, den denselben entsprechenden Kupferniederschlag auf der negativen Elektrode ablagerte. Zu diesem Zwecke stellte ich mir zwei Kupfervoltameter zusammen, deren Elektroden eine grosse Oberfläche hatten, jede war 15·5 Ctm. lang und 11·3 Ctm. breit. Der Abstand der Elektroden in den Voltametern betrug 2·6 Ctm.; auf einer Seite wurden die negativen Elektroden gefirnisst, so dass sich nur auf einer Seite der Niederschlag bilden konnte, damit sowohl für diese, als auch für die späteren Versuche die Oberfläche der Platte eine genau messbare Grösse hat, um daraus und der bekannten Stromstärke die Dichte berechnen zu können.

Beide Voltameter wurden mit einer Kupfervitriollösung von derselben Concentration gefüllt, durch beide wurde derselbe Strom während fünf Minuten hindurchgeleitet und die während dieser Zeit abgelagerten Kupferniederschläge N_1 und N_2 auf einer empfindlichen Wage bestimmt.

Um sicher zu sein, dass bei einer so grossen Oberfläche der Platten auch bei den verschiedensten Stromstärken keine Polari-

sation eintritt, wurde der Ausschlag der Nadel der gleichzeitig eingeschaltenen Tangentenbussole beobachtet, ferner wurde bei annähernd gleicher Stromstärke bei einem Versuche in keinem Voltameter gerührt, in einem zweiten Versuche in beiden Voltametern und in einem dritten Versuche in dem einen gerührt, in dem anderen nicht.

Die Versuche ergaben nun immer für beide Voltameter fast vollständig gleiche Niederschläge auf den beiden negativen Elektroden, so dass deren Verhältniss sehr nahe gleich Eins ist.

Die folgende Tabelle enthält in der ersten Columne die Intensität des Stromes ausgedrückt in Ampère, in der zweiten die Stromdichte, d. i. das Verhältniss der Stromstärke zur Oberfläche der Platte, und die dritte Columne das Verhältniss der Kupferniederschläge N_1 und N_2 in den beiden Voltametern I und II. Die Zahlen für D und $\frac{N_1}{N_2}$ sind jedoch mit 100 multiplicirt; es ist also $D = 100\, J/F$, wenn F den Flächeninhalt der Platte bezeichnet der bei den Elektroden 160—166 □ Ctm. betrug.

$F = 160$—166 □ Ctm., Distanz der Elektroden 2·6 Ctm.					
J in Ampère	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_2}\cdot 100$	J in Ampère	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_2}\cdot 100$
1·429	0·861	99·93	4·825	2·903	99·69
1·786	1·076	100	4·944	2·980	99·99
2·006	1·208	100·03	5·095	3·069	101·20
2·301	1·385	99·96	5·392	3·248	99·97
2·685	1·617	100·21	5·548	3·342	100·01
2·818	1·700	100	5·832	3·51	99·88
2·971	1·789	99·88	5·951	3·585	100·05
3·098	1·866	100	6·355	3·825	100·03
3·444	2·074	99·98	6·939	4·179	98·99
3·695	2·225	99·975	7·352	4·541	100·5
3·758	2·264	100·08	7·508	4·520	100·23
4·743	2·857	99·74	8·764	5·41	99·75

Die Versuche ergeben, dass bei einer so grossen Oberfläche der Platten die Dichtigkeit des Stromes zu gering ist, um abnor-

male Vorgänge in dem Voltameter bei Stromstärken von 1·429 bis 8·764 Ampère zu erzeugen, das eine oder andere der beiden Voltameter erlaubt daher genaue Messungen der Stromstärken auszuführen, ohne dass eine Concentrationsänderung der Flüssigkeit einen Polarisationsstrom erzeugt.

Nachdem dies festgestellt war, wurde bei einer und derselben Stromstärke die Dichtigkeit des Stromes in dem einen Voltameter geändert, während sie in dem anderen constant erhalten wurde. Es wurde in dem Voltameter II successive Flüssigkeit herausgenommen, somit der Querschnitt für den Durchgang des Stromes verkleinert, die Dichte des Stromes daher vergrössert. Da die Stromstärke im ganzen Schliessungskreis durch die Verkleinerung der Plattenoberfläche in dem Voltameter II kleiner wurde, so war durch einen eingeschaltenen Rheostaten dafür gesorgt, dass durch das Ausschalten eines Widerstandes wieder die verlangte Stromstärke herrschte. Eine zugleich in den Schliessungskreis eingeschaltene Bussole gibt nun einen annähernden Aufschluss über die Vorgänge im Voltameter II, wenn die Dichte in demselben immer grösser wird.

So lange die Dichtigkeit des Stromes in dem Voltameter II nicht zu gross ist, bleibt die Stromstärke während fünf Minuten vollkommen constant, die Nadel an der Bussole zeigt immer denselben Ausschlag an; nimmt die Dichte zu, so ändert sich der Ausschlag an der Tangentenbussole in Folge der secundären Erscheinungen, die in dem Voltameter II auftreten.

Bezeichnet D die Stromdichte in dem Voltameter II, N_1 den Kupferniederschlag in dem Voltameter I, in welchem die Dichte wegen der constant grossen Oberfläche der Platte so gering ist, dass nach den früheren Versuchen in demselben keine secundären Erscheinungen auftreten, ist N_2 der Kupferniederschlag in dem Voltameter II, in welchem eben die verschiedenen Stromdichten D nacheinander herrschen, und bezeichnet α den abgelesenen Winkel an der Tangentenbussole, so habe ich z. B. bei einer mittleren Stromstärke von 2·251 Ampère folgende zusammengehörige Werthe für D, N_1, N_2 und α bekommen, wenn der Strom fünf Minuten lang andauerte und jede $1/2$ Minute der Winkel α abgelesen wurde.

$J = 2 \cdot 251$ Ampère

$D = 6{\cdot}576$ $N_1 = 216{\cdot}8$ $N_2 = 216{\cdot}4$	$D = 8{\cdot}113$ $N_1 = 219{\cdot}8$ $N_2 = 219{\cdot}2$	$D = 9{\cdot}739$ $N_1 = 217{\cdot}2$ $N_2 = 211{\cdot}4$	$D = 11{\cdot}74$ $N_1 = 218{\cdot}6$ $N_2 = 203{\cdot}4$	$D = 12{\cdot}69$ $N_1 = 210{\cdot}6$ $N_2 = 193{\cdot}8$	$D = 20{\cdot}40$ $N_1 = 194{\cdot}4$ $N_2 = 139{\cdot}7$
			α		α
20·5	20·75	20·5	20·6	20·75	20·5
20·5	20·75	20·5	20·75	20·8	20·0
20·5	20·75	20·7	21·0	20·6	19·75
20·5	20·75	20·9	21·3	20·4	18·0
20·5	20·75	21·0	21·2	20·25	16·5
20·5	20·75	21·0	21·2	20·0	14·5
20·5	20·75	21·2	21·0	19·75	14·7
20·5	20·75	21·0	20·5	19·4	15·6
20·5	20·75	20·9	20·0	18·8	16·6
20·5	20·75	20·8	19·0	17·9	17.8

So lange die Stromdichte nicht zu gross ist, bleibt α constant und ich erhalte für N_1 und N_2 dieselbe Kupfermenge. Bei grösserer Dichte steigt α, um dann wieder langsam zu sinken. Diese Zunahme der Stromstärke im ganzen Schliessungskreis ist die Folge der durch den Strom bewirkten Temperaturerhöhung im Voltameter II. Bei einer grossen Flüssigkeitsmenge ist dieselbe fast unmerklich, wird jedoch im Voltameter II die Flüssigkeitsmenge zur Erzielung einer grösseren Stromdichte immer kleiner und kleiner, so steigt ihre anfängliche Temperatur schon so hoch, dass das Leitungsvermögen für den Strom ein besseres wird. Daher kommt die langsame Zunahme des Winkels α; die dann eintretende Abnahme ist der Abkühlung der Flüssigkeit zuzuschreiben. Tritt nun das bei einer gewissen Dichte ein, so ist die Oberfläche der Platte im Voltameter II schon so klein, dass sich verhältnissmässig viel Kupfer an den Ecken und Kanten in körniger Form niederschlägt, daher Verluste fast unvermeidlich sind; N_1 und N_2 weichen dann von einander ab.

Nimmt die Stromdichte im Voltameter II noch weiter zu, so steigt zwar anfangs auch noch α wegen der Temperaturerhöhung, nimmt aber dann viel rascher ab als früher, es tritt bereits eine schwache Polarisation auf, die um so stärker wird, als die Stromdichte grösser wird. Es sinkt der Ausschlag bis auf 14° und noch weiter herab, dabei kann es vorkommen, dass er innerhalb der 5 Minuten noch nicht seine volle Stärke erlangt hat, sondern fortwährend dem eigentlichen Strom entgegenwirkt, wie bei einer Stromdichte 12·69, oder er erlangt innerhalb der 5 Minuten seine volle Stärke, um dann wieder abzunehmen, wahrscheinlich in Folge von Strömungen in der Lösung.

Ist einmal in dem Voltameter II Polarisation eingetreten, so erhalte ich in keinem der beiden eingeschaltenen Voltametern den Kupferniederschlag, welcher dem in der ersten halben Minute an der Bussole angegebenen Strom entspricht. Ferner sind N_1 und N_2 nicht einander gleich, sondern sie differiren umsomehr von einander, je grösser die Stromdichte ist.

N_1 gibt mir nur den Niederschlag für die mittlere Stromstärke während der 5 Minuten, dagegen bei N_2 kommt ausserdem der unvermeidliche Verlust in Abzug, der mit der Stromdichte zunimmt. Bei sehr grosser Dichte ist der Niederschlag nicht mehr kupferroth, sondern es bildet sich eine schwammige dunkelbraune Masse, das Kupferhydrür, das nur lose auf der Platte liegt und beim Abwaschen der Platte jedesmal verloren geht.

Würde ich den Niederschlag N_n für den Fall kennen, wenn derselbe Strom constant geblieben wäre, so würde mir das Verhältniss $\frac{N_1}{N_n}$ ein Mass für die Grösse der Polarisation und $\frac{N_2}{N_n}$ ein Mass für die Grösse der Polarisation und des Verlustes geben. Nun lässt sich wenigstens annähernd aus den vorausgegangenen Versuchen, bei welchen eben der Ausschlag constant geblieben ist, berechnen, wie gross der Niederschlag N_n wäre, wenn der in der ersten halben Minute an der Tangentenbussole angegebene Winkel constant geblieben wäre, indem man die Proportionalität der Tangente des Winkels zur Grösse des Niederschlages voraussetzt. Die Ablesung des Winkels an der Tangentenbussole ist freilich kein genaues Mass für die Berechnung des Kupfer-

niederschlages, da der Winkel nur bis auf 0·2° genau abgelesen werden kann; es handelt sich jedoch nicht um ein genaues Mass für die Polarisation, sondern nur um einen beiläufigen Werth für die Berechnung derjenigen Dichte des Stromes, bei welcher bei einer gegebenen Stromstärke das Voltameter nicht mehr den ihr entsprechenden Niederschlag auf der negativen Elektrode ablagert.

Ich habe nun für acht verschiedene Stromstärken bei verschiedenen Dichten die Verhältnisse $\frac{N_1}{N_n}$ und $\frac{N_2}{N_n}$ bestimmt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt. *J* bezeichnet die mittlere Stromstärke, *E* den Abstand der Elektroden in den Voltametern, F_1 den Flächeninhalt der negativen Elektrode im Voltameter II. Die wahren Werthe von *D*, $\frac{N_1}{N_n}$ und $\frac{N_2}{N_n}$ sind mit 100 multiplicirt.

$J = 7·45$ Ampére		$E = 2·6$ Ctm.		$J = 6·01$ Ampére		$E = 2·6$ Ctm.	
F	$D = 100\ J/F$	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$	*F*	$D = 100\ J/F$	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$
□Ctm.							
164	4·54	100	100	162	3·695	100	100
108	6·905	100	100	76·8	7·83	100	100
92·8	8·02	99·67	98·36	60·9	9·865	90·82	88·76
83·1	8·97	92·33	90·35	53·3	11·27	89·13	86·03

$J = 5·01$ Amp.		$E = 2·6$ Ctm.		$J = 4·28$ Amp.		$E = 2·6$ Ctm.	
F	*D*	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$	*F*	*D*	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$
147·2	3·402	100	100	94·2	4·544	100	100
128·8	3·89	100	100	83·7	5·113	100	100
84·1	5·96	100	100	57·8	7·395	100	100
80·5	6·22	100	100	46·27	9·25	95·75	93·37
62·5	8·01	99·32	98·97	42·0	10·18	91·54	90·72

$J = 3·43$ Ampére $E = 2·6$ Ctm.			
F	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$
□ Ctm.			
164·1	2·09	100	100
70·0	4·91	100	100
62·1	5·52	100	100
55·0	6·23	100	100
45·3	7·566	100	100
41·3	8·325	100	99·06
35·5	9·66	98·82	97·52
29·8	11·51	96·70	89·18
23·8	14·41	95·73	76·70
16·9	20·27	88·88	35·24

$J = 2·805$ Ampére $E = 2·6$ Ctm.			
F	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$
□ Ctm.			
97·0	2·89	100	100
56·2	4·988	100	100
44·2	6·346	100	100
35·2	7·968	100	99·63
27·6	10·14	100	98·94
20·1	13·97	96·46	94·09

$J = 2·251$ Amp. $E = 2·6$ Ctm.			
F	D	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$
□ Ctm.			
104·7	2·15	100	100
80·5	2·797	100	100
40·6	5·54	100	100
34·2	6·576	100	100
27·7	8·113	100	100
23·1	9 739	100	97·52
19·2	11·74	98·38	91·54
17·7	12·69	96·02	88·02
14·2	15·85	95·56	85·53
11·0	20·40	89·70	64·98
9·2	24·36	86·52	50·14

$J = 1·096$ Amp. $E = 2·6$ Ctm.			
F	D	$\frac{N_1}{N_n}$	$\frac{N_2}{N_n}$
□ Ctm.			
31·0	3·53	100	100
24·1	4·55	100	100
18·4	5·96	100	100
13·6	8·02	100	100
10·0	10·99	100	100
9·27	11·82	100	100
7·34	14·92	99·87	84·21
5·68	19·3	97·88	60·12
4·85	22·56	97·97	57·34
4·06	27·03	96·71	39·25

Mit einer Elektrode von etwa 100 □ Ctm. würde man bei allen obigen Stromstärken den denselben entsprechenden Niederschlag bekommen, ohne dass ein Polarisationsstrom eintritt.

Ist die Dichte im Voltameter II sehr gross, so ist der Widerstand für den Durchgang des Stromes ebenfalls sehr gross, es

muss daher die elektromotorische Kraft im ganzen Schliessungskreis bedeutend vermehrt werden, um die Nadel der Tangentenbussole wieder auf den gewünschten Grad zum Einspielen zu bringen. Diese Ströme von 6—10 Bunsen'schen Elementen sind leider nicht mehr vollständig während der Versuchsdauer constant, es ist daher nicht leicht, genau den Eintritt der Polarisation bei den verschiedenen Stromstärken angeben zu können.

Für noch grössere Stromstärken konnte ich die Versuche nicht durchführen, da dazu eine Dynamomaschine nothwendig ist, welche im hiesigen physikalischen Institut leider noch nicht angeschafft werden konnte.

V. Einfluss der Form und Grösse der Elektrode.

Die Brauchbarkeit eines Voltameters für eine gewisse Stromstärke hängt jedoch nicht blos von der Dichte des Stromes, d. h. von dem Flächeninhalt der Elektroden allein ab, sondern es kommt ausserdem noch die Form der Elektroden in Betracht. Bei den vorigen Versuchen waren die Elektroden 11·3 Ctm. breit und 15·5 Ctm. lang und dieselben waren nie vollständig in die Lösung eingetaucht, sondern die vierte obere Seite befand sich immer ausserhalb der Flüssigkeit. Es ist nun bekannt, dass sich der Niederschlag mit Vorliebe, besonders an den Ecken und Kanten ansetzt, je mehr davon vorhanden sind, desto mehr wird sich an denselben Kupfer ablagern und desto weniger wird sich auf der Oberfläche der Platte befinden. Bei sehr grosser Stromdichte kommt es daher auch auf die Form der Platte an, ob ein Verlust stattfindet, ja auch ob Polarisation eintritt.

Ist die Elektrode sehr schmal, z. B. nur 3·7 Ctm. breit, so muss sie 10 Ctm. tief eintauchen, damit die Oberfläche der Platte 37 Ctm. beträgt. — Die Länge der im Voltameter befindlichen Seiten der Platte beträgt dann $2 \times 10 + 3·7$ Ctm. $=$ 23·7 Ctm. Ist die Platte jedoch 11·3 Ctm. breit, so braucht sie nur 3·274 Ctm. einzutauchen, die Summe der Seiten, die sich in dem Elektrolyten befinden, beträgt dann aber nur 18·25 Ctm.; es wird daher bei der ersten schmalen Platte viel früher ein Verlust bei einer gewissen Stromstärke eintreten als bei der breiten Platte.

In dem Voltameter mit schmaler Elektrode ist die Flüssigkeit 10 Ctm. hoch, bei dem mit der breiten Platte jedoch nur

3·274 Ctm.; treten nun Dichtigkeitsänderungen der Flüssigkeitsschichten in Folge des Durchganges des Stromes auf, so werden dieselben bei dem Voltameter mit schmaler Elektrode viel länger anhalten als bei dem anderen Voltameter, in welchem die Flüssigkeitssäule sehr nieder ist, daher eher eine Mischung der ungleichen Schichten wieder eintreten wird als bei dem Voltameter mit schmaler Elektrode. Das Auftreten einer Polarisation wird daher in dem Voltameter mit der schmalen Elektrode eher begünstigt, in dem anderen Voltameter aber eher verzögert. Dass dem so sei, lässt sich aus der folgenden Versuchsreihe ersehen, die ich mit einer Elektrode von 3·7 Ctm. Breite und 14·5 Ctm. Länge bei drei verschiedenen Stromstärken durchgeführt habe. Die Platte war auf der Rückseite ebenfalls gefirnisst und befand sich in genau demselben Abstande von der +Elektrode wie die Elektroden in dem gleichzeitig eingeschaltenen grossen Voltameter.

J, F, D, $\frac{N_1}{N_n}$ und $\frac{N'_2}{N_n}$ haben dieselbe Bedeutung wie früher; N_1 ist der Niederschlag auf der grossen breiten Platte in dem Voltameter mit geringer Stromdichte und N'_2 der Niederschlag auf der schmalen Elektrode in dem Voltameter, in welchem die Stromdichte verändert wurde.

$J = 1·110$ Ampère $E = 2·6$ Ctm.				$J = 2·170$ Ampère $E = 2·6$ Ctm.			
F	$D = J/F100$	$\frac{N_1}{N_n}.100$	$\frac{N'_2}{N_n}.100$	F	$D = J/F100$	$\frac{N_1}{N_n}.100$	$\frac{N'_2}{N_n}.100$
□Ctm.				□Ctm.			
45·7	2·427	100	100	52·3	4·152	100	100
23·5	4·72	100	100	18·7	5·53	100	96·66
18·1	6·12	100	100	39·2	7·79	100	86·37
14·4	7·7	100	98·73	27·8	11·61	99·44	71·96
12·7	8·73	100	89·86	12·8	16·93	94·84	57·42
11·7	9·50	100	76·35	9·53	22·77	81·74	35·45
9·88	11·23	98·97	64·96	8·82	24·67	77·85	18·72
7·90	14·04	98·25	57·34				
5·11	21·73	78·70	39·14				
5·07	21·89	73·23	35·74				

$J = 3\cdot406$ Ampère $E = 2\cdot6$ Ctm.			
F	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_n}.100$	$\frac{N_2'}{N_n}.100$
□ Ctm.			
54·8	6·393	100	96·65
42·6	8·00	100	81·05
35·5	9·589	98·06	75·73
26·2	13·02	94·14	64·17
18·8	18·10	91·53	48·50
16·9	20·09	86·82	33·83
13·7	24·88	74·81	22·86

Die Versuche ergeben bedeutend grössere Verluste bei gleicher Stromstärke und Stromdichte, respective gleicher Oberfläche der Platte, auch die Polarisation tritt bei geringerer Dichte auf als bei den früheren Versuchen.

VI. Einfluss der Distanz der Elektroden.

Bei den vorausgegangenen Versuchen waren die Elektroden immer so weit von einander entfernt, als es das parallelepipedische Gefäss erlaubte, die Distanz betrug 2·6 Ctm. Ändert man bei derselben Stromstärke und Stromdichte die Distanz der Platten, so hat das natürlich auf das Eintreten der Polarisation einen Einfluss, je dünner die Flüssigkeitsschichte zwischen den beiden Elektroden ist, desto eher wird die an der —Elektrode befindliche Schicht verdünnt, desto früher tritt daher auch eine Polarisation auf.

Ich habe für zwei verschiedene Distanzen bei vier Stromstärken und verschiedenen Dichten den Grad der Polarisation bestimmt. Die Resultate sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt; E bezeichnet die Distanz der Platten, $\frac{N_1}{N_n}$ gibt den Grad der Polarisation an, es ist das Verhältniss des Nieder-

schlages in dem gleichzeitig eingeschaltenen Voltameter mit constant geringer Dichte zu dem Normalniederschlag N_n, der stattgefunden hätte, wenn die Stromstärke constant geblieben wäre.

J bezeichnet die Stromstärke in Ampère, F den Flächeninhalt der Platte, D die Dichte des Stromes, nämlich $100 . \frac{J}{F}$.

$E = 0 \cdot 35$ Ctm.				$E = 1 \cdot 00$ Ctm.			
J	F	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_n} . 100$	J	F	$D = J/F\,100$	$\frac{N_1}{N_n} 100$
1·076	52·9	2·03	100	1·076	52·9	2·03	100
1·076	35·5	3·03	100	1·076	35·5	3·03	100
1·076	17·0	6·33	100	1·076	17·0	6·33	100
1·076	9·99	10·75	83·02	1·076	9·99	10·75	87·45
2·215	52·9	4·19	97·20	2·215	52·9	4·19	100
3·42	52·9	6·46	89·25	2·215	35·5	6·24	100
5·00	52·9	9·46	77·30	2·215	17·0	13·03	65·21
				3·42	52·9	6·46	100
				3·42	35·5	9·63	80·07
				5·00	52·9	9·46	82·52

VII. Übersicht der Resultate.

Die hier mitgetheilten Untersuchungen führten zu Resultaten, welche wir in nachfolgende Punkte zusammenfassen:

I. Die materielle Beschaffenheit der Oberfläche der Kathode, d. h., ob sie mit einer blanken Kupferschichte bedeckt ist oder nicht, hat keinen Einfluss auf die Menge des Niederschlages.

II. Die durch den Strom herbeigeführten Concentrationsänderungen der Lösung im Kupfervoltameter und die dadurch bedingte Polarisation kann nicht durch Rühren genügend verhindert werden. Beim Kochen der Flüssigkeit oxydirt sich der Niederschlag fast vollständig zu CuO, theilweise schon zwischen 40—60° C.

III. Die höchste zulässige Stromstärke, bei welcher noch sicher die Menge des Kupferniederschlages als Mass der Stromstärke angenommen werden darf, beträgt ungefähr 7 Ampère per □Decmtr. der Kathodenoberfläche.

Dabei ist eine Distanz der Elektrodenplatten über 1·5 Ctm. vorausgesetzt. Bei geringerem Abstande derselben wird die zulässige Grenze erheblich früher überschritten. (Bei 0·35 Ctm. schon bei 4·19 Ampère.)

Bezüglich der Form der Platten hat sich ergeben, dass solche von langer und schmaler Dimension zu vermeiden und solche Formen vorzuziehen sind, welche sich der des Quadrates nähern.